

Patent/Publication: JP60132603A MEMBRANE

**Bibliography****DWPI Title**

Asymmetric semi-permeable membrane formed from poly:aryl:ether:sulphone and used for reverse osmosis or ultrafiltration

**English Title**

MEMBRANE

**Assignee/Applicant**

Standardized: ICI LTD

**Inventor**

RICHIYAADO ANSONII HAN; DEEBITSUDO ROBAATO HORUMESU

**Publication Date (Kind Code)**

1985-07-15 (A)

**Application Number / Date**

JP1984248570A / 1984-11-24

**Priority Number / Date / Country**

GB198331198A / 1983-11-23 / GB

JP1984248570A / 1984-11-24 / JP

**Abstract**

No Abstract exists for this Record

**Classes/Indexing****IPC**IPC Code(1-7) **B01D 13/00** B01D 13/04 B32B 27/00  
(7)

Current IPC-R	Invention	Version	Additional	Version
Advanced	B32B 27/00 B01D 67/00 B01D 71/68 B01D 71/82 C08J 3/09	20060101 20060101 20060101 20060101 20060101	-	-
Core	B32B 27/00 B01D 67/00 B01D 71/00 C08J 3/02	20060101 20060101 20060101 20060101	-	-
Subclass	-	-	-	-

**ECLA**

B01D 67/00F10 B01D 71/68 C08J 3/09B+L81/06

**JP FI Codes**

B01D 13/04 N; B01D 71/68 ; B01D 71/82 500 ; B32B 27/00 A

**JP F Terms**

4D006: AA01; AA02; AB05; DA02; DA11; DB01; DB02; DB28; EA01; EA03; EA04; FA02; GA03; GA06; MA01; MA06; MA12; MA25; MA31; MB02; MB06; MB12; MB20; MC63 X; MC71; MC74 X; MC89; NA04; NA10; NA12; NA16; NA17; NA18; NA52; NA54; NA63; PA01; PB03; PB04; PB05; PB12; PB13; PB70

4F100: AA17; AA17 K; AA18; AG00; AK54 A; AK54 B; AK54 J; AK55 A; AK55 B; AK55 J; AL01 A; AL01 B; BA02; BA16; EA04; EA06 1; GA20; GB56; JB00 B; JD01; JD01 A; JD01 B; JD01 K; JM02 A; JM02 B

**DWPI Manual Codes** Expand DWPI Manual Codes**Legal Status****INPADOC Legal Status**

**Family****Family**

INPADOC Family (19)

Publication Number	Publication Date	Inventor	Assignee/Applicant	Title
GB198331198D0	1983-12-29	-	ICI PLC	MEMBRANES
DK198405552D0	1984-11-22	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	ASYMMETRISK SEMIPERMEABEL MEMBRAN OG FREMGANGSMAADE TIL FREMSTILLING DERAFT SAMT OPLOESNING INDEHOLDENDE EN SULFONERET POLYARYLETHERSULFON OG ET DIVALENT METAL TIL UDFOERELSE AF FREMGANGSMAADEN
GB198428499D0	1984-12-19	-	ICI PLC	MEMBRANES
GR81009A1	1985-02-13	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	MEMBRANES
DK198405552A	1985-05-24	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	ASYMMETRISK SEMIPERMEABEL MEMBRAN OG FREMGANGSMAADE TIL FREMSTILLING DERAFT SAMT OPLOESNING INDEHOLDENDE EN SULFONERET POLYARYLETHERSULFON OG ET DIVALENT METAL TIL UDFOERELSE AF FREMGANGSMAADEN
AU198435744A	1985-05-30	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	SULFONATED POLYARYLETHERSULFONE AND MEMBRANES PREPARED THEREFROM
EP145305A2	1985-06-19	Hann Richard Anthony	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC London SW1P 3JF	Membranes
JP60132603A	1985-07-15	RICHIYAADO ANSONII HAN	ICI LTD	MEMBRANE
ZA198409042A	1985-10-30	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	MEMBRANES
ES537916D0	1986-01-16	-	ICI PLC	PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE UNA MEMBRANA PARA LA PURIFICACION DE AGUAS SALOBRES Y RESIDUALES.
ES198604028A1	1986-06-01	-	ICI PLC	Asymmetric semi-permeable membrane
EP145305A3	1988-01-13	HANN RICHARD ANTHONY	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC	MEMBRANES
AU580271B2	1989-01-12	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	SULFONATED POLYARYLETHERSULFONE AND MEMBRANES PREPARED THEREFROM
AU198929502A	1989-05-18	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	MEMBRANES FROM SULPHONATED POLYARYLETHERSULPHONES


CA1262994A1	1989-11-14	HANN RICHARD A	ICI PLC	MEMBRANES
AU607583B2	1991-03-07	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	MEMBRANES FROM SULPHONATED POLYARYLETHERSULPHONES
EP145305B1	1992-02-05	Hann Richard Anthony	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC London SW1P 3JF	Membranes
AT72409T	1992-02-15	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	MEMBRANEN.
DE3485501D1	1992-03-19	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	MEMBRANEN.

## Description

No Description exists for this Record

## Citations

### Citation

 Expand Citing Patents (5)

Cited Patents (0)

Cited Non-patents (0)

## Other

No Other exists for this Record

Copyright 2007-2010 THOMSON REUTERS

Patent/Publication: EP145305A2 Membranes

## Bibliography

### DWPI Title

Efficient asymmetric semi-permeable membranes from sulphonated poly-aryl:ether sulphone by casting from a soln. of their esp. divalent metal salts in specified solvent mixts.

### Original Title

Membranes

### Assignee/Applicant

Standardized: **ICI PLC**

Original: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC

### Inventor

Hann Richard Anthony; Holmes David Robert

### Publication Date (Kind Code)

1985-06-19 (A2)

### Application Number / Date

EP1984307823A / 1984-11-12

### Priority Number / Date / Country

GB198331198A / 1983-11-23 / GB

EP1984307823A / 1984-11-12 / EP

## Abstract

### Abstract

Divalent metal salts of sulphonated polyarylethersul-phones and solutions thereof in a specified solvent mixture, for example a mixture of an alkylene carbonate, an ether and a carboxylic acid, hydroxy-substituted hydrocarbon com-pound or water can be used to produce membranes, such as asymmetric semi-permeable membranes for reverse osmo-sis. The divalent metal may be an alkaline earth metal, particularly barium. Membranes having a desirable com-bination of high salt rejection at a high water flux are also disclosed. These membranes may be used for the desalina-tion of sea water and purification of brackish waters and industrial effluents.

## Classes/Indexing

### IPC

IPC Code(1-7) **B01D 61/02** B01D 61/14 B01D 71/68 C02F 1/44 C08G 65/48 C08G 75/23 C08J 3/11 C08L 81/06 (7)

Current IPC-R	Invention	Version	Additional	Version
Advanced	B32B 27/00	20060101	-	-
	B01D 67/00	20060101		
	B01D 71/68	20060101		
	B01D 71/82	20060101		
	C08J 3/09	20060101		
Core	B32B 27/00	20060101	-	-
	B01D 67/00	20060101		
	B01D 71/00	20060101		
	C08J 3/02	20060101		
Subclass	-	-	-	-

Original IPC-R	Invention	Version	Additional	Version
Advanced	B01D 67/00	20060101	-	-
	B01D 71/68	20060101		
	C08J 3/09	20060101		
Core	B01D 67/00	20060101	-	-
	B01D 71/00	20060101		
	C08J 3/02	20060101		
Subclass	-	-	-	-

## DWPI Manual Codes

 Expand DWPI Manual Codes

## Legal Status


## INPADOC Legal Status

Gazette Date	Code	Description
1997-09-26	REG -	REFERENCE TO A NATIONAL CODE FR ST LAPSED
1997-08-01	PG25 -	LAPSED IN A CONTRACTING STATE ANNOUNCED VIA POSTGRANT INFORM. FROM NAT. OFFICE TO EPO DE 1997-08-01
1997-08-01	NLV4 -	NL: LAPSED OR ANULLED DUE TO NON-PAYMENT OF THE ANNUAL FEE 1997-06-01
1997-07-31	PG25 -	LAPSED IN A CONTRACTING STATE ANNOUNCED VIA POSTGRANT INFORM. FROM NAT. OFFICE TO EPO FR 1997-07-31
1997-07-02	GBPC -	GB: EUROPEAN PATENT CEASED THROUGH NON-PAYMENT OF RENEWAL FEE 1996-11-12
1997-06-01	PG25 -	LAPSED IN A CONTRACTING STATE ANNOUNCED VIA POSTGRANT INFORM. FROM NAT. OFFICE TO EPO NL 1997-06-01
1996-11-12	PG25 -	LAPSED IN A CONTRACTING STATE ANNOUNCED VIA POSTGRANT INFORM. FROM NAT. OFFICE TO EPO GB 1996-11-12
1995-11-29	PGFP +	POSTGRANT: ANNUAL FEES PAID TO NATIONAL OFFICE NL
1995-11-13	PGFP +	POSTGRANT: ANNUAL FEES PAID TO NATIONAL OFFICE DE
1995-11-09	PGFP +	POSTGRANT: ANNUAL FEES PAID TO NATIONAL OFFICE FR
1995-11-03	PGFP +	POSTGRANT: ANNUAL FEES PAID TO NATIONAL OFFICE GB
1995-08-07	EUG -	SE: EUROPEAN PATENT HAS LAPSED 84307823.9
1995-07-31	REG -	REFERENCE TO A NATIONAL CODE CH PL PATENT CEASED
1995-05-31	BERE -	BE: LAPSED NORTH WEST WATER GROUP P.L.C. 1994-11-30
1995-01-31	EAL +	SE: EUROPEAN PATENT IN FORCE IN SWEDEN 84307823.9
1994-11-30	PG25 -	LAPSED IN A CONTRACTING STATE ANNOUNCED VIA POSTGRANT INFORM. FROM NAT. OFFICE TO EPO BE 1994-11-30
1994-11-30	PG25 -	LAPSED IN A CONTRACTING STATE ANNOUNCED VIA POSTGRANT INFORM. FROM NAT. OFFICE TO EPO CH 1994-11-30
1994-11-30	PG25 -	LAPSED IN A CONTRACTING STATE ANNOUNCED VIA POSTGRANT INFORM. FROM NAT. OFFICE TO EPO LI 1994-11-30
1994-11-13	PG25 -	LAPSED IN A CONTRACTING STATE ANNOUNCED VIA POSTGRANT INFORM. FROM NAT. OFFICE TO EPO SE 1994-11-13
1994-11-12	PG25 -	LAPSED IN A CONTRACTING STATE ANNOUNCED VIA POSTGRANT INFORM. FROM NAT. OFFICE TO EPO AT 1994-11-12
1994-11-12	PG25 -	LAPSED IN A CONTRACTING STATE ANNOUNCED VIA POSTGRANT INFORM. FROM NAT. OFFICE TO EPO LAPSE BECAUSE OF NON-PAYMENT OF DUE FEES LU 1994-11-12
1994-06-08	REG	REFERENCE TO A NATIONAL CODE GB 732E AMENDMENTS TO THE REGISTER IN RESPECT OF CHANGES OF NAME OR CHANGES AFFECTING RIGHTS (SECT. 32/1977)
1994-05-20	REG	REFERENCE TO A NATIONAL CODE FR TP TRANSMISSION OF PROPERTY
1994-05-16	NLS	NL: ASSIGNMENTS OF EP-PATENTS NORTH WEST WATER GROUP PLC TE WARRINGTON, GROOT-BR
1994-02-15	REG	REFERENCE TO A NATIONAL CODE NORTH WEST WATER GROUP PLC CH PUE ASSIGNMENT
1994-01-21	EPTA +	LU: LAST PAID ANNUAL FEE
1993-12-22	PGFP +	POSTGRANT: ANNUAL FEES PAID TO NATIONAL OFFICE BE
1993-12-01	PGFP	POSTGRANT: ANNUAL FEES PAID TO NATIONAL OFFICE LU


	+	
1993-11-24	ITPR	IT: CHANGES IN OWNERSHIP OF A EUROPEAN PATENT CESSIONE NORTH WEST WATER GROUP PLC
1993-11-17	PGFP +	POSTGRANT: ANNUAL FEES PAID TO NATIONAL OFFICE SE
1993-11-15	PGFP +	POSTGRANT: ANNUAL FEES PAID TO NATIONAL OFFICE CH
1993-11-12	PGFP +	POSTGRANT: ANNUAL FEES PAID TO NATIONAL OFFICE AT
1993-01-27	26N +	NO OPPOSITION FILED
1992-11-30	ITTA	IT: LAST PAID ANNUAL FEE
1992-05-22	ET +	FR: TRANSLATION FILED
1992-03-19	REF	CORRESPONDS TO: DE 3485501 1992-03-19
1992-02-21	ITF +	IT: TRANSLATION FOR A EP PATENT FILED ING. C. GREGORJ S.P.A.
1992-02-05	AK +	DESIGNATED CONTRACTING STATES: EP 0145305 B1 AT; BE; CH; DE; FR; GB; IT; LI; LU; NL; SE
1992-02-05	REF	CORRESPONDS TO: AT 72409 T 1992-02-15
1989-06-07	17Q +	FIRST EXAMINATION REPORT 1989-04-21
1988-08-17	17P +	REQUEST FOR EXAMINATION FILED 1988-06-20
1988-01-13	AK +	DESIGNATED CONTRACTING STATES: EP 0145305 A3 AT; BE; CH; DE; FR; GB; IT; LI; LU; NL; SE
1985-06-19	AK +	DESIGNATED CONTRACTING STATES: AT; BE; CH; DE; FR; GB; IT; LI; LU; NL; SE

Get Family Legal Status

#### EPO License

 Expand License

#### EPO Procedural Status

 Expand EPO Procedural Status

## Family

#### Family

INPADOC Family (19)

Publication Number	Publication Date	Inventor	Assignee/Applicant	Title
GB198331198D0	1983-12-29	-	ICI PLC	MEMBRANES
DK198405552D0	1984-11-22	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	ASYMMETRISK SEMIPERMEABEL MEMBRAN OG FREMGANGSMAADE TIL FREMSTILLING DERAFT SAMT OPLOESNING INDEHOLDENDE EN SULFONERET POLYARYLETHERSULFON OG ET DIVALENT METAL TIL UDFOERELSE AF FREMGANGSMAADEN
GB198428499D0	1984-12-19	-	ICI PLC	MEMBRANES
GR81009A1	1985-02-13	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	MEMBRANES
DK198405552A	1985-05-24	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	ASYMMETRISK SEMIPERMEABEL MEMBRAN OG FREMGANGSMAADE TIL FREMSTILLING DERAFT SAMT OPLOESNING INDEHOLDENDE EN SULFONERET POLYARYLETHERSULFON OG ET DIVALENT METAL TIL


				UDFOERELSE AF FREMANGSMAADEN
AU198435744A	1985-05-30	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	SULFONATED POLYARYLETHETHER SULFONE AND MEMBRANES PREPARED THEREFROM
EP145305A2	1985-06-19	Hann Richard Anthony	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC London SW1P 3JF	Membranes
JP60132603A	1985-07-15	RICHIYAADO ANSONII HAN	ICI LTD	MEMBRANE
ZA198409042A	1985-10-30	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	MEMBRANES
ES537916D0	1986-01-16	-	ICI PLC	PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE UNA MEMBRANA PARA LA PURIFICACION DE AGUAS SALOBRES Y RESIDUALES.
ES198604028A1	1986-06-01	-	ICI PLC	Asymmetric semi-permeable membrane
EP145305A3	1988-01-13	HANN RICHARD ANTHONY	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC	MEMBRANES
AU580271B2	1989-01-12	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	SULFONATED POLYARYLETHETHER SULFONE AND MEMBRANES PREPARED THEREFROM
AU198929502A	1989-05-18	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	MEMBRANES FROM SULPHONATED POLYARYLETHERSULPHONES
CA1262994A1	1989-11-14	HANN RICHARD A	ICI PLC	MEMBRANES
AU607583B2	1991-03-07	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	MEMBRANES FROM SULPHONATED POLYARYLETHERSULPHONES
EP145305B1	1992-02-05	Hann Richard Anthony	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC London SW1P 3JF	Membranes
AT72409T	1992-02-15	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	MEMBRANEN.
DE3485501D1	1992-03-19	HANN RICHARD ANTHONY	ICI PLC	MEMBRANEN.

## Claims

No Claims exist for this Record


## Description

### Description


 Expand Description

## Citations

### Citation

 Expand Citing Patents (13)

 Expand Cited Patents (4)

 Expand Cited Non-patents (1)

## Other

### Attorney / Agent

Parr, Ronald Edward

### Designated States

**European patent:** AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

Copyright 2007-2010 THOMSON REUTERS



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-132603

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和60年(1985)7月15日  
B 01 D 13/00 B-6949-4D  
13/04 7430-4D  
// B 32 B 27/00 7112-4F 審査請求 未請求 発明の数 4 (全12頁)

⑭ 発明の名称 膜

⑮ 特 願 昭59-248570

⑯ 出 願 昭59(1984)11月24日

優先権主張 ⑰ 1983年11月23日 ⑱ イギリス(GB) ⑲ 8331198

⑳ 1984年11月12日 ㉑ イギリス(GB) ㉒ 8428499

⑳ 発 明 者 リチャード・アンソニー・ハン イギリス国ダブリューエイ7・4 キューイー、チエシャー州 ランコーン、ザ・ヒース(番地なし)  
㉑ 発 明 者 デービッド・ロバート・ホルメス イギリス国ダブリューエイ7・4 キューイー、チエシャー州 ランコーン、ザ・ヒース(番地なし)  
㉒ 出 願 人 インベリアル・ケミカル・インダストリーズ・ピーエルシー イギリス国ロンドン市エスタブリュー1 ビー・3 ジェイエフ、ミルバンク、インベリアル・ケミカル・ハウス(番地なし)  
㉓ 代 理 人 弁理士 湯 茂 恭 三 外4名

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. [ 発 明 の 名 称 ]

膜

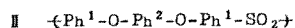
2. [ 特 許 請 求 の 範 囲 ]

1. 支持層と活性層がともに同一スルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンから形成される非対称の半透膜であつて；膜が比

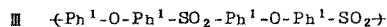
流束 ( $\text{m} \cdot \text{日}^{-1}$ として)  
(100-塩排除率%)

が少くとも0.05の値をもつような塩排除率と流束とをもつ、半透膜。

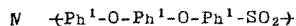
2. スルホン酸化ポリアリールスルホンが式



の繰返し単位を、繰返し単位



と共にそして任意的に、繰返し単位



と共に含み、式中、

Ph<sup>1</sup> はフェニレン残基であり、

Ph<sup>2</sup> は1個または2個の基-SO<sub>3</sub>Mをもつフェ

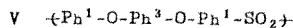
ニレン残基であり、

Mは水素原子、金属原子および/または基NR<sub>4</sub>であつて、基Mは同種であつても異種であつてもよくかつ基Mの割合は基-SO<sub>3</sub>の満足されていない原子価と結合するのに十分なものであり、

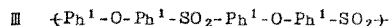
Rはアルキル基である、

特許請求の範囲第1項に記載の膜。

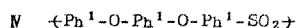
3. 繰返し単位



を、式



の繰返し単位と共に、かつ任意的に式



の繰返し単位の少量と共に含むスルホン酸化ポリスルホン誘導体であつて；式中、

Ph<sup>1</sup> がフェニレン残基であり、

Ph<sup>3</sup> が1個または2個の-SO<sub>3</sub>M<sup>1</sup>をもつフェニレン残基であり、

M<sup>1</sup> が基-SO<sub>3</sub>の満足されていない原子価と結合するのに十分な割合の2価金属である、スルホ

ン酸化ポリスルホン誘導体。

4. スルホン酸化ポリアリーールエーテルスルホンと2価金属を、

- a) 少なくとも一つのアルキレンカーボネート、
- b) 少なくとも一つのエーテル、および
- c)  $R^1COOH$  と  $R^1OH$  から選ばれ、 $R^1$  が水素原子または炭化水素基である、少なくとも一つのヒドロキシル化合物、

を含む溶剤混合物の中で含む溶液。

5. スルホン酸化ポリアリーールエーテルスルホンをその酸型において、

- a) 少なくとも一つのアルキレンカーボネート、
- b) 少なくとも一つのエーテル、および
- c)  $R^1COOH$  と  $R^1OH$  とから選ばれる少なくとも一つのヒドロキシル化合物、

を含む溶剤混合物中で溶解し、得られた溶液を2価金属の化合物と接触させ、その際、 $R^1$  が水素原子または炭化水素基である；スルホン酸化ポリアリーールエーテルスルホンと2価金属とを含む溶液の製造方法。

溶剤を使用して膜固させることによつてつくることができる。非対称半透膜は膜の活性層として働く薄い濃密層とその活性層用の補強支持体として働くより厚い多孔質層とをもつことを特徴とする。

英国特許明細書第1258851は特定化された構造をもつスルホン酸化ポリアリーールエーテルスルホンを開示している。これらの物質はイオン交換樹脂であるとして、そしてまた電気透析、燃料電池、滲透および逆滲透を含めた多数の応用のための膜の製造に適するものとして、開示されている。欧州特許明細書第8894は別のスルホン酸化ポリアリーールエーテルスルホンを開示しており、それは簡単に容易に制御できるスルホン酸化技法によつてつくることができ、そしてこれらの物質もまた脱塩およびその他の工程用の膜をつくるのに用いることができる。

逆滲透用に用いる膜においては、高い水流束における高い塩排除率の組合せが商業的にきわめて望ましいが、達成が困難である。一般的には、高い塩排除率をもつ膜は低い水流束しか提供せずそ

6. 特許請求の範囲第4項に記載の溶液を支持体上へ流延し、支持体上の流延フィルムを膜固浴中に浸漬し、そして膜を膜固浴から回収する、膜の製造方法。

7. 特許請求の範囲第1項または第2項に記載の膜を使用して逆滲透または限外圧過を行なわせることによる、海水脱塩または鹹水および工業的排出流の精製のための方法。

8. 膜が特許請求の範囲第1項または第2項に記載のとおりである逆滲透または限外圧過の装置。

### 3. (発明の詳細な説明)

本発明は膜、さらに具体的にいえば非対称半透膜、その膜の製造に使用する物質、そのような膜の製造方法、および溶液ならびに懸濁液を処理するための膜の用法、に関するものである。

限外圧過および逆滲透のような分離工程において有用である膜はポリマー物質からつくることができる逆滲透に使用できる非対称半透膜はフィルム形成性イオン交換物質の溶液を支持体上へ流延し次いでそのフィルムをそのイオン交換物質の非

して高い水流束を与える膜は低い塩排除率しか提供しないことが見出されている。

その上、膜が処理されつつある液体の構成成分による侵蝕に対して良好な抵抗をもつことが望ましく、このことは劣化膜の取換えに要する時間を最小にするからである。膜が所要の抵抗をもたない場合には、液を前処理にかけて有害成分例えば酸、アルカリあるいは塩素を除くことが必要である。この種の前処理は処理工程全体のコストを増すので望ましくない。

本発明によると、膜が、比

$$\frac{\text{流束 (m} \cdot \text{日}^{-1} \text{ として)}}{(100 - \text{塩排除率} \%)}$$

が少なくとも0.05の値をもつような塩排除率と流束とをもつ、支持層と活性層とがともに同一のスルホン酸化ポリアリーールエーテルスルホンから形成されている非対称半透膜が提供される。

膜の性質は逆滲透セルの中で0.2重量%の塩化ナトリウム水溶液を40バール(4MN $\text{m}^{-2}$ )の圧力と25℃の温度において便利に測定される。

以後の便宜のために、関係

流束  
(100-塩排除率%)

は「膜ファクター」とよぶ。本発明による膜は代表的には少なくとも0.01、通常は少なくとも0.15の膜ファクターをもつ。好ましい膜は少なくとも0.2の膜ファクターをもつものであり、特に、少なくとも0.5の膜ファクターをもつものである。

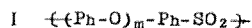
0.05の膜ファクターは $0.75 \text{ m} \cdot \text{日}^{-1}$ の流束において85%の塩排除率をもつ膜によつて達成されること、および低流束において高塩排除率をもちあるいは高流束において低塩排除率をもつその他の膜もまたこの膜ファクターをもち得ることが認められる。同様に $1 \text{ m} \cdot \text{日}^{-1}$ の流束において90%の塩排除率をもつ膜は0.1の膜ファクターをもち、一方、 $1.5 \text{ m} \cdot \text{日}^{-1}$ の流束における90%の塩排除率は0.15の膜ファクターに相当する。少なくとも0.2の膜ファクターをもつ好ましい膜は $1 \text{ m} \cdot \text{日}^{-1}$ の流束における95%の塩排除率あるいは $2 \text{ m} \cdot \text{日}^{-1}$ の流束における90%の塩

排除率をもつものを含む。少なくとも0.5の膜ファクターをもつ特別に好ましい膜は $1 \text{ m} \cdot \text{日}^{-1}$ の流束における98%の塩排除率または $1.5 \text{ m} \cdot \text{日}^{-1}$ の流束における97%の塩排除率をもつものを含む。

本発明の膜は侵蝕性物質例えば酸およびアルカリに対する改修された抵抗をもつ。従つて、本発明の膜は他の物質から形成される膜の劣化をおこす侵蝕性物質含有水进行处理するのに使用できる。

膜はそれらが特定された最小値の膜ファクターを達成するのに必要とされる塩排除率と水流束との組合せを保有するかぎり、いかなる厚さであつてもよい。膜の厚さは20から300マイクロメートルの範囲にあることができ、膜の厚さが50から250マイクロメートルの範囲、特に75から200マイクロメートルの範囲にある場合に特に有用な性質を得た。

膜はスルホン酸化ポリアリールエーテルスルホン(以後は単に、「スルホン酸化ポリスルホン」と呼ぶ)からつくられ、有用な膜は式



の繰返し単位を含むスルホン酸化ポリスルホンで以て得ることができ、式中、

Ph はフェニレン残基、好ましくはパラ-フェニレン残基であつて基Phの少なくともいくらかがスルホン酸化されており、

mは1または2であつてmの値はポリマー鎖に沿つて異なることができ、

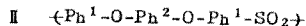
Mは水素原子、金属原子および/または基 $\text{NR}_4$ であつて、基Mは同種でも異種でもよく、基Mの割合は基 $\text{-SO}_3$ の満足されていない原子価と結合するのに十分なものであり、そしてRがアルキル基である。

mの値は1または2のいずれかであることができるが、我々はmの値がある繰返し単位について1でありその他の繰返し単位について2であるコポリマーを使用して特に満足できる膜を製造した。

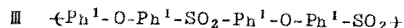
基Mは膜がその製造中あるいはその後の使用中に受ける処理に依存するものであり、基Mのすべてが同じものである必要はない。例えば、基Mは

例えば水素、ナトリウムおよびバリウムの原子の混合物であることができる。

スルホン酸化ポリスルホンは欧州特許明細書第8894の「スルホン酸化コポリマーであることができ、それは式



の繰返し単位を式



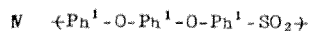
の繰返し単位と一緒に物質であつて、

$\text{Ph}^1$  はフェニレン残基、好ましくはパラ-フェニレン残基であり、

$\text{Ph}^2$  は1個または2個の基 $\text{-SO}_3\text{M}$ をもつフェニレン残基、好ましくはパラ-フェニレン残基であり、

Mは水素原子、金属原子および/または基 $\text{NR}_4$ であつて、基Mは同種でも異種でもよく、基Mの割合は基 $\text{-SO}_3$ の満足されていない原子価と結合するのに十分なものであり、Rはアルキル基である。

スルホン酸化ポリスルホンはまた式



の繰返し単位を式Ⅲの繰返し単位と一緒に含むことができ、式中、 $Ph^1$ は規定のとおりである。

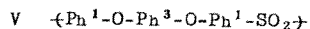
式Ⅱの繰返し単位において、 $Ph^2$ がオルソ-またはパラ-のフェニレン残基であるときには、代表的には1個だけの $-SO_3M$ 基が存在し、一方、 $Ph^2$ がメタ-フェニレン残基であるときには代表的には2個の $-SO_3M$ 基が存在する。 $Ph^2$ がオルソ-フェニレン残基であるときには、 $-SO_3M$ 基は一つのエーテル基に対してパラ-の位置に所在しかつ他方のエーテル基に対してメタ-の位置に所在し、それ以上のスルホン酸化は相互にメタ-位で $-SO_3M$ を所在させるようにおこる。 $Ph^2$ がオルソ-フェニレン残基であるときには、 $-SO_3M$ 基は一方のエーテル基に対してオルソ位にかつ他方のエーテル基に対してメタ位に置かれる。

欧州特許明細書第8894に記載のとおり、スルホン酸化コポリマーは繰返し単位ⅢとⅣから成るコポリマーをスルホン酸化することによつてつくることができる。このスルホン酸化はコポリマー

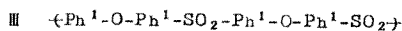
スルホン酸化されるべきコポリマーは所望の繰返し単位ⅢとⅣを生成するモノマー類混合物を使用して便利につくられ、従つて単位ⅢとⅣはポリマー鎖に沿つて不規則的に分布される。従つて、スルホン酸化コポリマー中で、単位Ⅱ（およびⅣ）とⅢもまたポリマー鎖に沿つて不規則的に分布される。

スルホン酸化ポリスルホンの2価金属塩の溶液を流延することによつて膜をつくることのできることを我々は発見した。

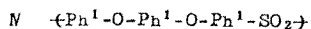
従つて、本発明のもう一つの面として、式



の繰返し単位を式



の繰返し単位と一緒に含み、かつ任意的に式



を含むスルホン酸化ポリスルホン誘導体が提供され、式中、

$Ph^1$ はフェニレン残基、特にパラ-フェニレン残基であり、

一を濃硫酸（98% $w/w$ ）中で室温において溶解し、式Ⅳの繰返し単位中の副単位 $-O-Ph^1-O-$ の本質上すべてのスルホン酸化に十分な時間の間混合物を攪拌することによつて容易に実施される。スルホン酸化にかけられるコポリマーは1から99モル%の単位Ⅳとそれに応じて99から1モル%の単位Ⅲ、特に、5から80モル%の単位Ⅳとそれに応じて95から20モル%の単位Ⅲ、をもつことが適当である。スルホン酸化は単位Ⅳの少なくとも90%を単位Ⅱへ変換するように実施することが望ましい。

本発明の第一の面に従つて膜を製造するのに用いるスルホン酸化コポリマーは、ジメチルホルムアミド中で25℃において1重量%ポリマー溶液として測定して、ポリマーの換算粘度（RV）が少なくとも0.2、好ましくは少なくとも0.4であるような高分子量のポリマー物質である。ポリマーは2.5までのRVを与えるようなものであつてよいが、一般的にはポリマーのRVが2.0をこえないことが好ましい。

$Ph^3$ は1個または2個の基 $-SO_3M^1$ をもつフェニレン残基、好ましくはパラ-フェニレン残基であり、

$M^1$ は基 $-SO_3$ の満足されていない原子価と結合するのに十分な割合の2価金属である。

式Ⅳの単位が存在する場合には、単位ⅣおよびⅤの25モル%以下のモル割合、特に単位ⅣおよびⅤの10モル%以下のモル割合で存在する。

金属 $M^1$ は好ましくはアルカリ土類金属であり、 $M^1$ がバリウムであることが特に好ましい。

本発明による膜はスルホン酸化ポリアリーールエーテルスルホンと2価金属を特定の溶剤混合物中に含む溶液からつくることができる。

さらに特定のにいえば、スルホン酸化ポリアリーールエーテルスルホンと2価金属とを、スルホン酸化ポリアリーールエーテルスルホンについての非溶剤または貧溶剤で各々がある少なくとも三つの成分を含む溶剤混合物の中に含む溶液が提供され、それらの三成分は、

a) 少なくとも一つのヒドロキシル基を含みかつ

少くとも8の値をもつデルターHをもつ液体または低融点固体、

b) 少くとも8の値をもつデルターDと3より大きくないデルターPをもつ液体または低融点固体、

c) 少くとも8.5の値をもつデルターPと3より大きくない値をもつデルターHをもつ液体または低融点固体、

であり、この場合、溶剤混合物は単一相を形成し、溶剤混合物の成分がいずれも溶剤混合物の他成分とあるいはスルホン酸化ポリアリーテルスルホンと反応あるいは錯化しない。

スルホン酸化ポリアリーテルスルホンは好ましくはここに記載される物質であり、2価金属は好ましくはバリウムである。スルホン酸化ポリアリーテルスルホンは溶剤混合物中でその2価金属塩として溶かすことができ、あるいは塩を溶剤混合物中で形成させることができる。

「低融点固体」とは室温において固体であり、50℃より高くはない融点をもつ物質を意味する。

溶解パラメーターの概念は科学文献中の多くの論文において論じられており、なかでも、C.M. ハンセンによる Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 8 (1969年3月)、2-11頁における論文がある。溶解パラメーターが考慮されているその他の論文は、なかでも、Chem. Reviews, 75 (1975)、731-753頁、およびカーク・オスマーの「Encyclopedia of Chemical Technology」第2版、Supplemental Volume (1971) 889-910頁、がある。

デルターH、デルターD、およびデルターPの表記はハンセンの論文において与えられており、これらは溶剤混合物の成分(a)、(b)、および(c)として使用するのに適する液体を決めるのに使用できる。

溶剤混合物の成分(a)としての使用に好ましい物質は少くとも8のデルターH、8より大きくないデルターDおよび少くとも6のデルターPをもつ。特に好ましい物質は10より大きいデルターH、8より小さいデルターDおよび少くとも6のデル

ターPをもつ。ハンセンの論文から、所要値のデルターHをもつ物質は少ししかなく、わずかにジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、メタノールおよび水が好ましい物質についての要請を満たす。

$$(\text{デルターO})^2 = (\text{デルターH})^2 + (\text{デルターD})^2 + (\text{デルターP})^2$$

によつて関係づけられ、この場合、デルターOは溶解パラメーターであつて表現

$$(\text{デルターO}) = \left( \frac{\Delta E_v}{V} \right)^{\frac{1}{2}}$$

によつて与えられ、ここに、

$\Delta E_v$  は  $\Delta H - RT$  に近類似するモル凝集エネルギーであり、

$\Delta H$  は蒸発潜熱であり、

R はガス恒数であり、

T は絶対温度であり、

V はモル容積である。

さらに特定のにいえば、デルターHは溶解パラメーターの水素結合成分であり、デルターDは溶解パラメーターの分散成分であり、デルターPは溶解パラメーターの極性成分である。

溶剤混合物の成分(b)として用いるのに好ましい物質は少くとも8の値のデルターD、3より大きくないデルターPおよび4より大きくないデルターHをもつ。好ましい要請を満たす物質は、なかでも、1,4-ジオキサン、およびいくつかのハロ炭化水素を含む。フランおよびテトラヒドロフランはデルターD、デルターP、およびデルターHの好ましい値をもつが、これらの物質がスルホン酸化ポリスルホンと錯化する傾向があるために排除される。多くの炭化水素、特に環状炭化水素、はデルターD、デルターPおよびデルターHの好ましい値をもつが、溶剤混合物の成分(a)と(c)として使用するにいての物質と単一相混合物を形成しない。

溶剤混合物の成分(c)として使用する好ましい物

質は少くとも8.5のデルターP、3より大きいデルターH、および少くとも7.5のデルターDをもつ。好ましい要請を満たす物質はなかでも、プロピレンカーボネートおよびエチレンカーボネートを含む。

溶剤混合物の成分はスルホン酸化ポリスルホンおよびその2価金属塩についての非溶剤または貧溶剤であり、ポリマーは代表的には5重量%以下、好ましくは1重量%以下、特に0.1重量%以下の量で成分の各々の中で可溶である。

スルホン酸化ポリスルホンおよびその2価金属塩好ましくは溶剤混合物中で少くとも10重量%、より好ましくは少くとも15重量%、特に少くとも20重量%例えば25から30重量%の量で可溶である。溶剤混合物中で溶解するポリマー量は得られる溶液が満足できる膜に流延できるような量であるべきであり、これは溶剤混合物の成分だけでなくポリマー分子量とポリマーのスルホン酸化度に依存する。

溶剤混合物の成分とそれらの割合は好ましくは、

溶剤混合物が4.5から5.5の範囲の値のデルターH、4から8の範囲の値をデルターP、および7.5から9の範囲の値のデルターDをもつようなものである。

使用できる溶剤混合物は

- (a)  $R^1$  が水素原子または炭化水素基である、 $R^1OH$  または  $R^1COOH$ 、
  - (b) エーテル、特に環状エーテル、および
  - (c) アルキレンカーボネート、
- を含むものである。

溶剤混合物の中で、成分(a)であるヒドロキシル化合物は好ましくは、 $R^1$  が水素原子あるいは低級アルキル基例えば1個から6個の炭素原子を含むアルキル基である化合物である。ヒドロキシル化合物は好ましくは式  $R^1OH$  の化合物であり、特に水である。1,4-ジオキサンは溶剤混合物の成分(b)として使用するのに特に適している。溶剤混合物の成分(c)であるアルキレンカーボネートは好ましくは、アルキレン基が2個または3個の炭素原子を含むものであり、例えば、プロピレンカー

ボネートまたはエチレンカーボネートであることができる。

膜は溶剤混合物中のスルホン酸化ポリスルホンと2価金属の溶液を流延および凝固させることによつて形成することができ、溶剤混合物が十分な揮発性をもつ少くとも一つの成分を含み従つてこの成分が少くとも部分的に溶液流延中に蒸発し、その後流延フィルムと支持体を凝固浴中で浸漬することが好ましい。スルホン酸化ポリスルホンの塩が揮発性成分の少くとも部分的な蒸発の結果として生ずる残留溶剤混合物中で溶解度を低下させることも好ましい。

溶剤混合物は四種またはそれより多くの成分から成り得るが、溶剤混合物調製の便宜上、成分の数を減らし従つて溶剤混合物は代表的には三成分から成ることが好ましい。

広い範囲の溶剤混合物が使用できる。欧州特許明細書8894を参照してここで開示されることおりのスルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンとその2価金属塩については、我々はプロピレ

ンカーボネート、1,4-ジオキサン、および水から成る混合物から満足できる特徴をもつ溶剤混合物を得た。この混合物は少くとも15重量%のプロピレンカーボネート、少くとも15重量%の1,4-ジオキサン、および25重量%以下の水から成り、三成分の合計量が100重量%である、ことが適当である。混合物が5から20重量%の水、20から70重量%のプロピレンカーボネート、および20から66重量%の1,4-ジオキサンを含み、三成分の合計量が100重量%である、ことが特に好ましい。

ある特定のスルホン酸化物質についての最も適当である混合物は基本のポリマー構造すなわちスルホン酸化されていない物質に依存するだけでなく、ポリマーのスルホン酸化比とそしてまた生成される金属塩の性質にも依存する。「スルホン酸化比」とは、スルホン酸化ポリマー中のスルホン酸化フェニレン残基の数とスルホン酸ポリマー中の非スルホン酸化フェニレン残基の数との比を意味する。このスルホン酸化比は滴定によつて測定

できる。一般には、低いスルホン酸化比をもつポリマーは溶剤混合物についてのデルターHおよびデルターPの値を下げた溶剤混合物を必要とする。プロピレンカーボネート、1,4-ジオキサン、および水の溶剤混合物については、これは低い水の含量と高い1,4-ジオキサン含量をもつ混合物で以て達成される。ある与えられたスルホン酸化ポリマーとそれの金属塩についての最も適当な混合物は容易に試行によつて確認できる。このようにして、ここで規定する単位ⅡおよびⅢを含みかつ単位Ⅳを実質上含まずかつ単位Ⅱの割合がスルホン酸化比1:10を与えるようなものである、スルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンおよびそのバリウム塩の場合、好ましい混合物は5:3:1の重量比でプロピレンカーボネート、1,4-ジオキサンおよび水から成ることを我々は発見した。

溶液は、スルホン酸化ポリスルホンと、その2価金属塩を含めて、ある適当な形態例えば粉、チップ、粒で溶剤混合物で溶解して10から40

重量%のスルホン酸化ポリスルホンを含む溶液を形成させる。ポリマーの溶解は室温において実施することができ、より低温またはより高温も必要ならば使用してよい。

溶剤混合物中に溶解されるポリマーはそれの事前形成させた2価金属塩として添加してもよい。しかし、2価金属塩のいくつか、例えばバリウム塩、は溶剤混合物で容易に溶けず、あるいは不溶性である。このような塩の溶液はスルホン酸化ポリマーをその酸型で溶剤混合物中で溶解し、得られる溶液を2価金属化合物と接触させて2価金属塩とスルホン酸化ポリスルホンとの所望の塩を形成させることによつてつくることができる。2価金属化合物は好ましくは周期表第IIA族の金属例えばマグネシウムまたはカルシウムの化合物であり、バリウム化合物を使用することが好ましい。

2価金属化合物は酸化物、水酸化物あるいは炭酸塩であることができるが、しかし、硫酸基と反応し得るその他の化合物も使用できる。我々は金属化合物として酸化バリウムを使用して高い水の流

束において高い塩排除率をもつ組合せをもつ膜を得たのである。

スルホン酸化ポリスルホンの溶液が2価金属化合物と反応せしめられる工程を使用する場合、2価金属化合物は好ましくはスルホン酸化ポリスルホン中のスルホン酸の少なくとも25%と反応するのに十分な量で使用するのが好ましい。しかし、スルホン酸基の少なくとも80%、特に本質上100%と反応するのに十分な量で2価金属化合物を使用することが特に好ましい。

2価金属化合物は化学量論的割合でスルホン酸化ポリスルホン溶液へ添加して本質上完全な反応を保証することが好ましい。2価金属化合物とスルホン酸化ポリスルホン含有溶液との反応は本質上室温において実施することができるが、必要ならば、より高い温度およびより低い温度、例えば0℃から100℃の範囲の温度を使用できる。

溶剤混合物中のスルホン酸化ポリスルホンと2価金属の溶液は流延および硬化させて膜を形成させることができる。

さらに特定のにいえば、酸型のスルホン酸化ポリスルホンを

- (a) 少なくとも一つのアルキレンカーボネート、
- (b) 少なくとも一つのエーテル、および
- (c)  $R^1COOH$  と  $R^1OH$  から選ばれる少なくとも一つのヒドロキシル化合物、

を含む溶剤混合物の中で溶解し、その溶液を2価金属化合物と接触させて2価金属とスルホン酸化ポリスルホンとの塩を形成させ、2価金属化合物の固状未反応物を溶液から分別し、溶液を支持体上へ流延して支持体上に溶液のフィルムを形成させ、フィルムと支持体を硬化浴中に浸漬し、膜を回収し；この場合、 $R^1$  は水素原子または炭化水素基である。

スルホン酸化ポリスルホンの金属塩の溶液は支持体上の流延によつて膜として形成される。支持体上への流延は本質上室温において実施できるが、必要ならばより高温およびより低温を用いることができる。支持体は例えばガラスまたは金属の板のような非多孔質平面であることができ、あるいは

はまた、織物のような多孔質支持体であることもでき、そして、適切である場合には、ある他の形状のものであつてもよい。十分な溶液を慣用的方式で支持体上へ流延し、適当な機械的手段によつて必要な通りに調節し得る所望の厚さのフィルムが得られる。少くとも20マイクロメートルで300マイクロメートル以下、最も好ましくは50から250マイクロメートルまで、そして特に、75から200マイクロメートル、の厚さをもつフィルムをつくるのが好ましい。さらにはまた、微細中空ファイバーを、溶液を中央マンドレルをもつダイを通して押出し、溶剤のいくらかを蒸発させ、次にファイバーを凝固浴中に通過させることによつてつくることができる。

支持された液状フィルムを短時間、10秒から5分間、大気にさらすことによつてフィルムから溶剤混合物の少くとも一つの成分の少くとも一部の蒸発をおこさせ、その後、支持フィルムを凝固浴中で浸漬することが有利である。凝固浴は水溶液、例えば塩化ナトリウムまたは硝酸ナトリウム

のような無機塩の溶液を含むことができ、あるいは溶剤混合物の成分の一つまたは一つより多くのものから例えば形成される非溶剤液体あるいは液体混合物であることができる。好ましくは、凝固浴は純水である。凝固浴の温度は一般的には-20℃と60℃の間にあり、好ましくは約0℃である。凝固処理は1分と数時間の間、例えば、5分と60分の間であつてよい。

凝固処理後、膜を回収する。非孔質の場合には、膜は支持体から剥がれるが、多孔質支持体の場合には、膜は支持体へ付着残留する。回収した膜は構造を緩和するために熱処理へかけることができる。このような処理は好ましくは昇温、代表的には70℃から150℃における無機塩水溶液中の浸漬を含む。この熱処理は膜を圧力(4から100  $\text{KN/m}^2$ )下で非孔質支持体上の多孔質黒鉛、焼結ステンレス鋼あるいは伊紙のような多孔質支持体の間に置きながら実施することができる。調製し何らかの熱処理を行なつたのちに、膜は好ましくは蒸留水で以て洗滌して遊離のイオン種を除き、

次いで必要になるまで蒸留水中に貯える。

流延によつてつくられる膜は2価金属塩の形でスルホン酸化ポリスルホンから形成される。しかし、凝固浴およびその後の熱処理浴が無機塩を含む場合には、イオン交換が膜中の2価金属イオンと溶液中の金属イオンとの間でおこり得る。

液体の処理に使用する前に、膜は適当な酸で以て処理してスルホン酸化ポリスルホンの塩をその酸型へ変換することができ、そして、本発明は酸型あるいはある特定金属塩の型のスルホン酸化ポリスルホンへ制限されないことは理解されるべきである。

膜の性質の変動の可能性を減らすために、流延溶液調製におけるすべての段階および凝固工程は時間、温度および湿度の注意深く制御された条件のもとで実施することが望ましい。流延とその後の蒸発の間、湿度が約65%の関係湿度をこえることがなく例えば35から50%の関係湿度にあることが好ましい。

本発明の方法によつて得られる膜は各種の広範

囲の水性または非水性の溶液または懸濁液の処理に限外透過技法または逆滲透技法によつて使用できる。特に、海水の脱塩と鹹水および工業的排出流の精製にそれらを使用できる。

スルホン酸化ポリスルホンから形成した膜は酸およびアルカリのような侵蝕性物質の存在に対してより抵抗性がある。従つて、スルホン酸化ポリスルホンから形成された膜を使用して、セルローズ物質のような他の材料から形成された膜の劣化をひきおこす水準の侵蝕性物質の存在下において水溶液を処理することができる。

付属の図面は本発明の膜を使用し得る逆滲透セルの線図的表現である。

セルは密閉容器1から成り、これは内部的に膜2によつて2部に分割されている。膜2は多孔質物質シート3例えば伊紙と接触し、シート3は多孔質板4によつて支持され、この多孔質板は半透過性でありかつ膜2の機械的変形を防ぐのを助ける。膜2、シート3および多孔質板4はそれらの縁において縁からの洩れを防ぐように締め付け



特開昭60-132603 (9)

られている。容器1は膜2によつて大きい区画5と小さい区画6とに分割されている。大きい区画5には液の供給と取出しのために配管7と8が設けられている。小さい区画6には配管9がとりつけられている。使用時には、圧力下の液体、例えば  $4\text{MNm}^{-2}$  の圧力下の海水を容器の区画5の中へ配管7を通して送り、配管8を経て抜出す。圧力は逆浸透をおこさせるのに十分のものであり、いくらかの水が膜2を通つて区画6の中へ通り、そこから配管9を通じて抜出される。装置は室温(約  $25^{\circ}\text{C}$ )で操作できるが、より高い温度も使用できる。連続式工程においては、配管をもう一つ容器1の区画6へ連ぎそれによつて、果められつつある液体であるキャリア液体の連続的流れが区画6中を通過する。その他の修正および変形は当業熟練者に既知の方式で実施できる。

膜が高い水流束(少くとも  $1\text{m}\cdot\text{日}^{-1}$ )における高い塩排除率(少くとも90%)の組合せを保有することが好ましい。しかし、ある応用、例えば脱水、については、より低い塩排除率を許容す

ることができ、従つてそのような応用に対しては、使用する膜が塩排除率および流動特性のそのような組合せを提供することは肝要ではない。

本発明の各種の側面が以下の実施例によつて描かれているが、限定を意味するものではなく、それらの中において部およびパーセンテージは特記しないかぎり重量によつてい

実施例1

欧州特許公報/68894に記載のとおり、 $\text{Ph}^2$ がパラ-フェニレン残基であつてMが水素原子である単位IIの33モル%と単位IIIの67モル%を含み、スルホン酸化比が1:10で換算粘度(ここで規定するとおりの)が0.82である、スルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンコポリマーを  $25^{\circ}\text{C}$  において5:3:1重量部比のプロピレンカーボネート/1,4-ジオキサン/水混合物で溶解して、溶剤混合物中の25重量%コポリマー溶液を得た。

酸化バリウム(BDH工業用、純度95%以上で粒径は10マイクロメートル以下)をスルホン酸

基を相当するバリウム塩型へ変換させるのに必要な化学量論的量で溶液へ添加した。混合物を  $25^{\circ}\text{C}$  で10時間攪拌し、この時間までに固形酸化バリウムは溶解してしまつた。溶液を30マイクロメートルのメッシュのガーゼを通して戸過し、次いで2000 r.p.m.で20から30分間遠心機にかけた。

得た溶液をガラス板上へ流延し、フィルムの厚さを手動で真鍮製の延べ棒を用いて調節した。このようにして形成させたフィルムを大気へ室温において1分間さらし、その後  $0^{\circ}\text{C}$  の蒸留水中で30分間浸漬することによつて硬化させた。膜を蒸留水で以て洗滌し次いで試験まで蒸留水中で貯えた。

膜は前述のタイプの装置を使用して試験し、その装置内に膜を多孔質支持体と接触させて置き、流延中に空気へ露出された側である露出側へ0.2%塩化ナトリウム水溶液を膜面を横断してポンプで以て約  $4\text{MNm}^{-2}$  の圧力と  $25^{\circ}\text{C}$  の温度において供給した。膜を貫流する液体を分析した。

実施例2および3

実施例1の過程を繰返したが、酸化カルシウム(実施例2)または酸化マグネシウム(実施例3)を酸化バリウムの代りに使用した点が異なる。

比較実施例AおよびB

実施例1の過程を繰返したが、金属化合物を使用せず(比較実施例A)、あるいは酸化アルミニウムを使用した(比較実施例B)点が異なる。

実施例1から3と比較実施例の試験結果を第1表に示す。

第1表

実施例または比較実施例	S.R.(%) (a)	流動( $\text{m}\cdot\text{日}^{-1}$ ) (b)
1	95	0.4
2	93.7	0.18
3	87.3	0.47
A	88	0.27
B	53	1.89

第1表脚註

(a) S.R.は塩排除率%であり、膜セルへ供給さ

れる溶液の電導度を測定しかつ膜を透過する溶液の電導度を測定し、次の関係式を用いて決定する。

$$\text{塩排除率}\% = \left(1 - \frac{\text{透過液の電導度}}{\text{供給液の電導度}}\right) \times 100$$

(b) 流束は  $1 \text{ m}^2$  の膜面積を1日で通過する溶液の容積 ( $\text{m}^3$  として) であり、 $\text{m} \cdot \text{日}^{-1}$  として表現される。

#### 実施例4から20

実施例1に述べたとおりのスルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンコポリマーを25℃の温度において5:3:1重量部比のプロピレンカーボネート/1,4-ジオキサン/水混合物中で溶解して溶剤混合物中の26.6重量%コポリマー溶液を得た。

酸化バリウム(実施例1に使用したもの)を溶液へスルホン酸基と完全反応を与える計算量で添加した。混合物を25℃で10時間攪拌し、その時間までに固形酸化バリウムはすべて溶解した。溶液を実施例1の場合と同じく濾過および遠心処

理した。

溶液からの膜の生成は湿度と温度が制御された室中で実施した。溶液をガラス板上へ流延し、板上で形成されたフィルムの厚さは手動で真鍮製延べ棒を使用して調節した。この操作は完了までに3から12秒を要した。

既知湿度の空气中で60秒蒸発後、フィルタの膜固を約1℃の水の中で20分間浸漬することによって実施した。

回収した膜を実施例1のとおりに洗滌、貯蔵およびテストした。膜調製条件のさらに詳細と生成膜試験結果を第2表にまとめた。

第2表

実施例	製造条件			膜性質			
	流延	急冷	厚さ	S.R.	流束	M.F.	
	湿度 (%)	温度 (%)	温度 (℃)	( $\text{m}^{-6}$ )	(a) (%)	(b) ( $\text{m} \cdot \text{日}^{-1}$ )	(c)
4	39	21.5	0.8	86	93.5	1.1	0.17
5	43	21.5	1.0	87	94.2	1.55	0.27
6	45	21.5	0.3	76	97.3	1.36	0.50
7	47	22	0.8	131	97.8	1.19	0.54
8	47.5	22	0.9	94	98.6	0.85	0.61
9	45	22	0.8	149	98.8	0.79	0.66
10	44	22	0.7	102	95.5	1.34	0.30
11	44	22.5	1.0	61	96.7	0.8	0.24
12	43.5	23	0.6	200	95.4	1.0	0.22
13	40.5	22.5	0.6	120	96.3	1.66	0.45
14	41.5	22	0.5	50	95.4	0.96	0.21
15*	41.5	19.5	0.6	90	97.3	0.93	0.34
16*	41.5	19.5	0.6	96	93.3	1.42	0.21
17*	41	20	0.5	170	94.3	1.0	0.18
18*	42	20	0.5	88	96	1.0	0.25
19*	42	20	0.8	116	90.6	2.2	0.23
20*	43	20	0.7	109	98.3	0.9	0.53

#### 第2表脚註

(a)および(b)は第1表の脚註と同じ。

(c) M.F. は膜ファクターであつて次の関係式で与えられる。

$$\text{流束} (\text{m} \cdot \text{日}^{-1} \text{として}) \\ (100 - \text{塩排除率}\%)$$

\*印をつけた実施例においては、バリウム塩は流延を実施した前日につくり、残りの実施例においては同じ日にバリウム塩をつくり溶液を流延した。

#### 実施例21および22

実施例4から20の過程を酸化亜鉛(実施例21)または酸化バリウム(実施例22)を使用して繰返した。流延は62%の湿度と20.5℃の温度において実施した。比較のために、この過程を繰返したが、ただし、スルホン酸化ポリスルホンの事前形成ナトリウム塩をスルホン酸化ポリスルホンの酸型の代りに使用し次いで金属酸化物を添加した点が異なつていた。膜の厚さは0.15mmであつた。

結果を第3表に示す。

第3表

実施例または 比較実施例	S.R. (%) (a)	流速 ( $\text{m} \cdot \text{日}^{-1}$ ) (b)
21	67.2	0.72
22	93.0	0.74
C	32.8	1.78

## 第3表脚註

(a)と(b)は第1表脚註と同じ。

## 実施例23および24

欧州特許公報第8894に記載のとおり、40モル%の単位IIと60モル%の単位IIIとを含み1:8のスルホン酸化比と1.54の換算粘度とをもつスルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンコポリマーを、25℃において5:3:1の重量部比のプロピレンカーボネート/1,4-ジオキサン/水混合物の中で溶解した。

得た溶液を酸化バリウムと反応させ、0.15mmの厚さの膜に形成し、実施例4から20の場合と同じに試験した。詳細はさらに第4表に示

膜を試験し数日間各種溶液中に浸漬してもう一度試験した。比較の目的で、試験をまた、商業的に入手できるセルローズアセテート膜についても実施し、これは供給された時点で熱処理にかけられていたものである。

第5表に試験結果を示す。

第5表

実施例 または 比較実施例	膜物質 (a)	溶 液 (f)	時間 (日) (h)	S.R. (a) (%)	流速 (b) ( $\text{m} \cdot \text{日}^{-1}$ )
25	SPS	$\text{Cl}_2$	0	91.5	0.42
26	SPS	$\text{Cl}_2$	8	56.7	0.39
27	SPS	$\text{HCl}$	0	97.5	0.57
28	SPS	$\text{HCl}$	6	80	0.49
29	SPS	$\text{NaOH}$	0	94.8	0.42
30	SPS	$\text{NaOH}$	6	60.9	0.65
31	SPS	$\text{NaCl}$	0	91.7	0.59
32	SPS	$\text{NaCl}$	6	64.1	0.51
D	CA	$\text{Cl}_2$	0	88.0	2232
E	CA	$\text{Cl}_2$	9	88.7	1.73
F	CA	$\text{HCl}$	0	81.8	2.56
G	CA	$\text{HCl}$	6	0	N.D.
H	CA	$\text{NaOH}$	0	82.6	2.89
I	CA	$\text{NaOH}$	6	0	N.D.

されている。

第4表

実施例	C.S. 濃度 (d) (%)	流延条件		膜 性 質		
		湿度 (%)	温度 (℃)	S.R. (a) %	流速 $\text{m} \cdot \text{日}^{-1}$ (b)	M.F. (c)
23	20	66	21	94.3	1.0	0.18
24	26	80	22.5	94.7	0.19	0.035

## 第4表脚註

(a)と(b)は第1表脚註と同じ。

(c)は第2表脚註と同じ。

(d) C.S.濃度は溶液中に溶けているスルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンコポリマーの重量%濃度である。

## 実施例25から32

膜を実施例4から20に記載のとおり、65%の湿度と21℃の温度においてつくつた。膜は0.15mmの厚さであつた。前出各実施例と同様に膜は熱処理しなかつた。

## 第5表脚註

(a)と(b)は第1表脚註と同じ。

(e) SPS は実施例1のスルホン酸化ポリアリールエーテルスルホンコポリマーである。

CA は商業的に入手できるセルローズアセテート膜である。

(f)  $\text{Cl}_2$ は溶解塩素100ppmを含む水。

$\text{HCl}$  は1N塩酸。

$\text{NaOH}$  は1N水酸化ナトリウム水溶液。

$\text{NaCl}$  は塩化ナトリウムの0.2重量%水溶液。

(h) 0は膜を試験溶液中に浸す前に試験を実施したことを示す。

6、8および9は、その指示日数の間試験溶液の中に膜を浸したのちに試験を実施したことを示す。

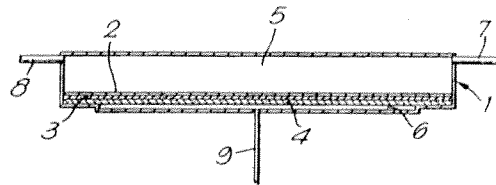
N.D. はその数値を測定しなかつたことを示す。

## 4. [ 図面の簡単な説明 ]

図面は本発明の膜を使用できる逆浸透セルの線図的表現である。

- 1：密閉容器
- 2：膜
- 3：多孔性物質シート
- 4：多孔性支持板
- 5、6：1の区画室
- 7、8、9：配管

代理人 井理士 湯 浅 恭 三  
(外4名)




手 続 補 正 書

昭和 60 年 1 月 22 日

特許庁長官 志 賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和 57 年特許願第 242570 号 

2. 発明の名称

膜

3. 補正をする者


事件との関係 特許出願人

住 所

名 称 インベリアル・ケミカル・インダストリーズ  
ビエールシー

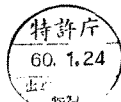
4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
新大手町ビル206号室(電話 270-6641-6)

氏 名 (2770) 井理士 湯 浅 恭 三 

5. 補正の対象

タイプした明細書



6. 補正の内容

別紙の通り(なお、内容には変えなし)